

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-510505

(43)公表日 平成8年(1996)11月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 2 3 C 22/78		9445-4K	C 2 3 C 22/78
22/34		9445-4K	22/34

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平7-500178  
(86)(22)出願日 平成6年(1994)5月17日  
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)11月21日  
(86)国際出願番号 PCT/EP94/01600  
(87)国際公開番号 WO94/28193  
(87)国際公開日 平成6年(1994)12月8日  
(31)優先権主張番号 P4317217.2  
(32)優先日 1993年5月24日  
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CZ, F I, HU, J P, KR, NO, NZ, PL, RU, SK, US

(71)出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン  
ドイツ連邦共和国 デー—40191 デュッセルドルフ (番地の表示なし)  
(72)発明者 カルマシェック、ウーヴェ  
ドイツ連邦共和国 デー—50127 ベルクハイム、アウフ・デア・ヘレ 12番  
(72)発明者 ローラント、アヒム  
ドイツ連邦共和国 デー—42697 ソーリゲン、シュプレーシュトラアセ 60番  
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウムのクロム無含有化成処理

## (57)【要約】

この発明は、持続的な腐食保護化成処理被覆処理の前、特に、亜鉛を含有する酸性リン酸塩処理浴におけるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム無含有処理の前に、アルミニウムまたはアルミニウム合金表面を前処理する方法に関する。この前処理方法は、その表面を、100～4000mg/lの範囲の全濃度で、ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムもしくはハフニウム元素のフルオロ錯体を個々にまたは相互の混合物として含む酸性の水溶性処理溶液に、0.3～3.5のpH値で接触させることを特徴とする。アルミニウムまたはアルミニウム合金パーツは、前処理に続いて、必要に応じて成形した後、相互にまたは鋼および/もしくは亜鉛メッキ鋼および/もしくは亜鉛合金メッキ鋼および/もしくはアルミニウムメッキ鋼および/もしくはアルミニウム合金メッキ鋼のパーツに、接着剤による接着および/または溶接によって接合することができる。

## 【特許請求の範囲】

1. アルミニウムもしくはその合金の表面を、もう1つの持続性の腐食防止化成処理、好ましくはクロム酸塩処理、反応性の有機ポリマーならびに／またはチタン、ジルコニウムおよび／もしくはハフニウム元素の化合物によるクロム無含有化成処理、または酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理の前に、前処理する方法であって、ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムもしくはハフニウム元素のフルオロ錯体を単独または相互の混合物の状態でフルオロアニオンの濃度の合計で100～4000mg/l、好ましくは200～2000mg/l含み、pH値が0.3～3.5、好ましくは1～3である酸性の水性処理溶液に、該表面を接触させることを特徴とする方法。

2. 処理溶液が、ポリアクリレートならびに／またはポリ（ビニルフェノール）とアルデヒドおよびヒドロキシ官能性有機アミンとの反応生成物の種類からのポリマーを、500mg/l以下、好ましくは200mg/l以下の濃度で更に含有し、処理溶液中にジルコニウムが存在する場合には、ポリ（ビニルフェノール）とアルデヒドおよびヒドロキシ官能性有機アミンとの反応生成物の濃度が100mg/l未満であることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。

3. 処理溶液が、遊離のフッ化物イオンを500mg/lまでの濃度で更に含むことを特徴とする請求の範囲1または2記載の方法。

4. 処理溶液が、ポリヒドロキシカルボン酸またはそれらのアニオン、特にグルコン酸イオンを500mg/lまでの濃度で更に含むことを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかに記載の方法。

5. 処理溶液が、硫酸イオンを50g/lまで、好ましくは1～30g/lの範囲の濃度で更に含むことを特徴とする請求の範囲1～4のいずれかに記載の方法。

6. 処理溶液が、15～60℃の温度を有しており、噴霧、浸漬または無濯ぎ方法によってアルミニウム表面に適用されることを特徴とする請求の範囲1～5のいずれかに記載の方法。

7. 処理後、アルミニウム表面を40～85℃の温度で乾燥することを特徴と

する請求の範囲6記載の方法。

8. アルミニウムもしくはその合金の表面の前処理と、持続性の腐食防止化成処理、特に、酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム無含有化成処理との間に、アルミニウムもしくはその合金のパーツを成形および／または機械加工に付すことを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載の方法。

9. アルミニウムもしくはその合金の表面の前処理と、持続性の腐食防止化成処理、特に、酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム無含有化成処理との間に、アルミニウムもしくはその合金のパーツを互いに、または鋼および／もしくは亜鉛メッキ鋼および／もしくは合金亜鉛メッキ鋼および／もしくはアルミニウムメッキ鋼および／もしくは合金アルミニウムメッキ鋼のパーツに、接着および／または溶接、特に電気抵抗溶接により接合することを特徴とする請求の範囲1～8のいずれかに記載の方法。

10. アルミニウムもしくはその合金の表面の前処理と、持続性の腐食防止化成処理、特に、酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム無含有化成処理との間に、清浄化工程ならびに水および／または活性化もしくは不動態化濯ぎ浴を用いる濯ぎを行うことを特徴とする請求の範囲1～9のいずれかに記載の方法。

11. 0.5～10容量％に水で希釈することにより、請求の範囲1～5のいずれかに記載の方法用の処理溶液を調製するための水性濃厚液。

## 【発明の詳細な説明】

## アルミニウムのクロム無含有化成処理

本発明は、一般に、腐食に対してアルミニウムを保護する、アルミニウムの化学的表面処理（表面の化成処理）、いわゆる不動態化に関する。特に、本発明は、材料の溶接適性 (weldability) および接着適性 (bondability) を少しも損なうことなく、または更なる化成処理工程、例えば、リン酸塩処理、クロム酸塩（クロメート）処理またはクロム無含有 (chromium-free) 化成処理 (conversion treatment) などへの適性を少しも損なうことなく、アルミニウム・ストリップ (strip) および成形されたアルミニウム・パーツ（部材、parts）について、腐食に対する一時的な保護を得るためのクロム無含有処理方法に関する。

本発明において「アルミニウム」とは、純粋なアルミニウムばかりでなく、アルミニウムが主な成分である合金のことでもあると理解すべきである。しばしば用いられる合金用元素の例には、ケイ素、マグネシウム、銅、マンガン、クロムおよびニッケルがあり、合金中におけるこれら合金用元素の重量%の合計は通常10%以下である。

アルミニウムは、重量、剛性 (stiffness) およびリサイクル適性 (recyclability) を含めて多くの理由から、車両の製造にますます使用されつつある。エンジンおよびトランスミッションのパーツ、ホイール、シートのフレーム (frame) などは既にかかなりの程度までアルミニウムから製造されているが、アルミニウムを車両構造に使用することは、ラジエター・フード、後部の蓋 (rear lid)、内側ドアパーツおよび種々の小さなパーツなどのパーツ、ならびにトラックのキャビン、運搬装置 (大型トラック、transporter) の荷台 (dropside) または屋根付き貨物運搬車 (トレーラーハウス、caravan) の上部構造に依然として限定されている。世界的には、自動車の車体の金属表面全体の5%未満がアルミニウム製である。この分野においてより大きな規模でアルミニウムを使用することが、アルミニウム産業および自動車産業によって鋭意研究されている。

車両の構造物用の個々のアルミニウムパーツの組立ては、電気抵抗溶接 (electrical resistance welding) によって通常行われている。メルクブラット・デ

ー・ファウ・エス (Merkblatt DVS) 2929 「ヴィーダーシュタンツシュヴァ  
イセン、メッスング・デス・ユーバーガンクスヴィーダーシュタンデス・アン・  
ア

ルミニウムヴェルクシュトッフェン (Widerstandsschweißen. Messung des Über  
gangswiderstandes an Aluminiumwerkstoffen) (レジスタンス・ウェルディン  
グ、メジャーメント・オブ・ザ・トランスファー・レジスタンス・オン・アルミ  
ニウム・マテリアルズ (Resistance Welding, Measurement of the Transfer Re  
sistance on Aluminium Materials) )」、ドイチャー・フェアバント・フュア  
・シュ

ヴァイステヒニーク・エー・ファウ (Deutscher Verband für Schweißtechnik  
e.V.)、1985年8月、によれば、これには以下の問題点が含まれている：

「アルミニウムの酸素に対する親和性 (affinity) のために酸化被覆が常に生成  
する。この酸化被覆の構造および厚さは、抵抗溶接において大きな耐性を有する  
。従って、シート金属パーツの表面処理および生じる電気接触抵抗が、溶接結果  
の再現性 (reproducibility) および電極 (electrode) の量の両者に関してかな  
り重要とされる。未処理のアルミニウムパネルのスポット溶接において、不均一  
かつ比較的大きな接触抵抗は、溶接が不均一であることおよび電極の量が少ない  
ことの主な原因の1つである。表面処理は、接触抵抗を制限し、接合すべきパー  
ツの全表面にわたって接触抵抗を実質的に均一にする。」

この理由のために、材料を薬品洗浄 (pickling、主として酸洗い) して、移送  
および貯蔵の間に生成した酸化被覆を除去し、そして溶接に必要とされる比較的  
低い値に電気表面抵抗を低下させ、同時にそれを均一にする。酸性またはアルカ  
リ性水溶液を使用するこの薬品洗浄 (pickling、Beize) 処理は、従来、主とし  
て部品プラント (component plant) において溶接処理の直前に行われていた。

2つの処理工程の間の時間の間隔を短くすることは、厄介な腐食および汚染の新  
たな生成を抑制することを意図している。対照的に、場合により続いて保護塗装  
を行うコイル・プラント (coil plant) におけるアルミニウムの化学的前処理は  
、現在では、続いて溶接されない部分にのみ行われている。

しかしながら、アルミニウムを自動車の大量生産においてより大きな規模で使

用する場合、薬品洗浄工程が、製造業者またはアルミニウム・ストリップの供給

業者のいずれかによって行われることが好ましいであろう。このことにより、清浄化、薬品洗浄、濯ぎ、乾燥および注油 (oiling) の化学処理ならびに付随する廃水处理および処分の工程を、より効率的に、より経済的にかつ生態学的により安全に行うことが可能になるであろう。いわゆる「無濯ぎ(no-rinse)」方法は、廃棄物の取扱いの観点から特に好ましい。無濯ぎ方法において処理溶液は、例えばローラー (ケムコーター(chemcoater)) によって塗布され、濯ぎを全く行わずに乾燥される。これらの方法は、化学薬品の消費および濯ぎ水の処理に関する努力をかなり低減する。しかしながら、これらの方法は、滑らかな表面を有する基材、例えば金属ストリップにのみ適している。

残念ながら、供給者の側における化学的前処理は、貯蔵条件 (温度、湿気、空気汚染度、時間) に応じて、薬品洗浄したアルミニウム表面が、不特定で不均一な、無機物もしくは有機物により汚染された新たな酸化物/水酸化物被覆により再被覆されるようになるという問題点を伴う。表面状態および付随する電気表面抵抗における制御されていないこの変化が、溶接および接着 (bonding) などの組立て技術について一定の作業条件を維持することを困難にしている。

従来技術においては、クロム酸塩を含有する化成処理被覆を、薬品洗浄工程の直後に適用することによって、この問題点を解決することができていた。これらの化成処理被覆は、耐腐食注油 (anti-corrosion oiling) との組み合わせで、腐食せず、そして接着適性を少しも損なわずに、(6 カ月までの) 長期間の貯蔵に耐える。しかしながら、クロム酸塩を含有する化成処理被覆は、上述の用途に関して以下に述べる重大な問題点を生じ、それらを意図する用途に用いることが困難になる：

1. 成形後、アルミニウムパーツは、その取り付け性を向上するためにしばしば研磨される。有毒で発癌性を有するクロム (VI) を含有する化合物が、研磨粉末中に生じる可能性がある。従って、作業場内を安全に維持するための手段は、より厳格な要求を満たす必要がある。

2. 自動車の製造において、クロム酸塩により前処理されたアルミニウムパー

ツは、鋼および／または亜鉛メッキ鋼のパーツに一体に取り付けられて、いわゆ

るマルチメタル・ボディ (multimetal body) を形成し、ボディの前処理プラントを通過する。典型的なアルカリ・クリーニング工程では、可溶性のクロム (VI) 化合物が被覆から溶出することがある。これは、一方で、被覆の腐食防止機能に影響を及ぼし、他方で、クロム酸塩を含有するクリーニング溶液は、処分前に特別な解毒工程に付されなければならない。

腐食に対する持続的な保護を得るため、ならびに続いて行う塗装のための基礎 (ベース) を確立するための、ホウ素、ケイ素、チタンもしくはジルコニウムのフッ化物のそれら自体または有機ポリマーと組み合わせたものを用いるアルミニウム表面のクロム無含有化成処理は、原則的には知られている。

米国特許 (U S - A) 第 5,129,967 号には、

- a) ポリアクリル酸またはそのホモポリマー 10 ~ 16 g / l、
- b) ヘキサフルオロジルコン酸 12 ~ 19 g / l、
- c) フッ化水素酸 0.17 ~ 0.3 g / l、および
- d) ヘキサフルオロチタン酸 0.6 g / l まで

を含む、アルミニウムの無濯ぎ処理 (明細書中では「化成処理被覆のその場にて乾燥されたもの」と記載されている) 用の処理浴が開示されている。

欧州特許 (E P - B) 第 8942 号には、

- a) ポリアクリル酸またはそのエステル 0.5 ~ 10 g / l、および
- b)  $H_2ZrF_6$ 、 $H_2TiF_6$  および  $H_2SiF_6$  の中の少なくとも 1 種の化合物 0.2 ~ 8 g / l

を含み、溶液の pH 値が 3.5 以下である、好ましくはアルミニウム缶用の処理溶液、ならびに

- a) ポリアクリル酸またはそのエステル 25 ~ 100 g / l、
- b)  $H_2ZrF_6$ 、 $H_2TiF_6$  および  $H_2SiF_6$  の中の少なくとも 1 種の化合物 25 ~ 100 g / l、ならびに
- c) 17 ~ 120 g / l の遊離のフッ化物を供給する遊離フッ化物イオン源 (source)

を含む、処理溶液の再生用の水性濃厚液が開示されている。

ドイツ国特許 (DE-C) 第19 33 013号には、金属基準で、 $0.1 \sim 15 \text{ g/l}$ の量のホウ素、チタンまたはジルコニウムのフルオロ錯体 (complex fluoride) に加えて、酸化剤、特にメタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム  $0.5 \sim 30 \text{ g/l}$  も含んでおり、 $3.5$  を越える pH 値を有する処理浴が開示されている。

ドイツ国特許 (DE-C) 第24 33 704号には、ポリアクリル酸またはその塩もしくはそのエステル  $0.1 \sim 5 \text{ g/l}$  および  $\text{ZrO}_2$  で表して  $0.1 \sim 3.5 \text{ g/l}$  のフルオロジルコン酸アンモニウムを含んでよく、特にアルミニウムにおける塗料の付着および持続的な腐食保護を向上させるための処理浴が開示されている。これらの浴の pH 値は、広い範囲にわたって変化してよい。 $6 \sim 8$  の pH 値において最良の結果が一般に得られる。

米国特許 (US-A) 第4,992,116号には、pH 値が約  $2.5 \sim 5$  の範囲にあり、少なくとも3つの成分：

a)  $1.1 \times 10^{-5} \sim 5.3 \times 10^{-3}$  モル/l の ( $1 \sim 500 \text{ mg/l}$  に相当する) 濃度のホスフェートイオン、

b)  $1.1 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  モル/l の (元素に応じて、 $1.6 \sim 380 \text{ mg/l}$  に相当する) Zr、Ti、Hf および Si からなる群からの元素のフルオロ酸 (fluoro acid)、および

c)  $0.26 \sim 20 \text{ g/l}$  の、ポリ (ビニルフェノール) とアルデヒドおよび有機アミンの反応により得られるポリ (多価) フェノール化合物

を含むアルミニウムの化成処理用の処理浴が記載されている。フルオロ酸とホスフェートとの間では、約  $2.5 : 1 \sim 1 : 10$  のモル比を維持する必要がある。

。

ドイツ国特許出願公開 (DE-A) 第27 15 292号には、少なくとも  $10 \text{ ppm}$  のチタンおよび/またはジルコニウム、 $10 \sim 1000 \text{ ppm}$  の範囲のホスフェート、ならびに存在するチタンおよび/またはジルコニウムのフルオロ錯体を形成するのに十分な量であり、しかし少なくとも  $13 \text{ ppm}$  のフッ化物を



含み、1.5～4の範囲のpH値を有するアルミニウム缶のクロム無含有前処理用の処理浴が開示されている。

PCT国際公開(WO)第92/07973号は、0.01～約18重量%の $H_2ZrF_6$ および0.01～約10重量%の3-(N-C<sub>1-4</sub>-アルキル-N-2-ヒドロキシエチルアミノメチル)-4-ヒドロキシスチレンポリマーを酸性水溶液の形態で重要な(キー(key))成分として使用する、アルミニウム用のクロム無含有処理方法を教示している。場合により使用することのできる成分は、0.05～10重量%の分散された $SiO_2$ 、0.06～0.6重量%のポリマー用の可溶化剤および界面活性剤である。上述のポリマーは、以下に記載する「ポリ(ビニルフェノール)とアルデヒドおよびヒドロキシ官能性有機アミンの反応生成物」の群に属しており、これらは本発明の目的のために使用することができる。

これらの既知の処理浴は、場合により良好な塗料の付着と関連して、腐食に対する持続的な保護を得るために開発されたものである。リン酸塩処理適性の基準および必要とされる低い溶接抵抗は考慮されなかった。

対照的に、本発明が解決しようとする課題は、従来技術においては全く考慮されていない、アルミニウムもしくはその合金の表面を前処理するためのクロム無含有方法であって、場合によって中間の機械的処理工程、例えば成形(forming)もしくは組立て(assembly)、ならびに／または物理化学的工程、例えば清浄化および濯ぎを行った後に、引き続いてこれらの表面を既知の化成処理方法によって処理し、腐食に対する持続的な保護を得ることを可能にする前処理方法を提供することにあった。腐食に対する持続的な保護を得るためのこの化成処理方法には、特に、酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理、上記引用文献の記載に対応するクロム酸塩処理(chromating)またはクロム無含有化成処理(chromium-free conversion treatment)、例えば反応性の有機ポリマーならびに／または化合物、特にチタン、ジルコニウムおよび／もしくはハフニウム元素のフルオロ錯体(fluoro complex)を用いる処理が含まれる。本発明の前処理は、長期、例えば2～3カ月の貯蔵期間にわたって、材料の接着適性またはその溶接適性、例えば電気抵抗溶接などによる溶接適性のいずれにも悪影響を及ぼすこと

なく、腐食に対する一時的な保護を確保しなければならない。抵抗溶接のためには、電気表面抵抗は均一であることが必要で、約  $400\ \mu\Omega$  の値を越えるべきで

なく、約  $100\ \mu\Omega$  以下の値であることが好ましい。対照的に、アルカリ洗浄 (alkaline pickling) に続いて4週間貯蔵した後は、電気表面抵抗値は局部的にかなりの変動を示し、 $100\sim 1500\ \mu\Omega$  の範囲にわたっている。表面抵抗の測定は、上記引用したメルクブラット・デー・ファウ・エス2929に従い、直径20mmの鉄電極を用いて個別のプレートの測定の形態で行っている。

被覆が満たさなければならないもう1つの要件は、マルチメタル・ボディを形成するために組み立てられた後、少なくとも以下の工程：清浄化、濯ぎ、リン酸亜鉛処理、濯ぎ、脱イオン水による濯ぎからなる自動車製造プラントにおいて今や標準的であるボディのマルチメタル前処理の間に、そのような被覆されたパーツを持続性の腐食防止リン酸亜鉛被覆によって被覆しなければならないということである。マルチメタル・ボディは、アルミニウム、鋼、亜鉛メッキ鋼、合金亜鉛メッキ鋼、アルミニウムメッキ (aluminized) 鋼または合金アルミニウムメッキ鋼の少なくとも2種の材料からつくられるボディ (対象物体) である。適当なマルチメタルのリン酸塩処理方法は、例えばドイツ国特許出願公開 (DE-A) 第39 18 136号および欧州特許出願公開 (EP-A) 第106 459号などから化成処理における当業者に知られているものであって、本発明の対象ではない。別法では、全アルミニウムボディの場合には、他の持続性の腐食防止化成処理を適用することができ、その処理は本発明の第1の化成処理工程によって少しも阻害しない。それらの化成処理には、例えば、上述のCr (VI) および／またはCr (III) 含有処理浴によるクロム酸塩処理 (クロメート処理) ならびにクロム無含有 (クロムを用いない) 化成処理などが含まれる。

この問題点は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面を、従来技術に基づいて酸またはアルカリ清浄化および濯ぎに最初に付することにより解決された。本発明においては、これに続いて、アルミニウムと、ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムおよびハフニウム元素の少なくとも1種の (混合) 酸化物、 (混合) フッ化物および／またはオキシフッ化物からなり、アクリレート含有コポリ

マーを含むポリアクリレート、またはポリ（ビニルフェノール）とアルデヒドおよびヒドロキシ官能性有機アミンとの反応生成物の種類からの有機ポリマーによって

変性 (modify) されてもよい薄い化成処理被覆を適用する。「薄い (thin)」という特徴は、アルミニウム表面上において、層を形成するホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムおよび／またはハフニウム元素の濃度が合計で  $1 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ 、特に  $2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$  の範囲であるということを意味すると理解されるべきである。化成処理被覆のポリマー含量は  $5 \text{ mg/m}^2$  を越えるべきではなく、 $0 \sim 3 \text{ mg/m}^2$  の範囲であることが好ましい。

従って、本発明は、アルミニウムもしくはその合金の表面を、もう1つの持続性の腐食防止化成処理 (permanently corrosion-preventing conversion treatment)、好ましくは、クロム酸塩処理 (chromating)、反応性の有機ポリマーならびに／またはチタン、ジルコニウムおよび／もしくはハフニウム元素の化合物によるクロム無含有化成処理 (chromium-free conversion treatment)、または酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理 (phosphating) の前に、前処理する方法であって、ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムもしくはハフニウム元素のフルオロ錯体 (complex fluoride) を個々にまたは相互の混合物としてのいずれかで、フルオロ（フッ化物）アニオンの濃度の合計で  $100 \sim 4000 \text{ mg/l}$ 、好ましくは  $200 \sim 2000 \text{ mg/l}$  含み、pH値が  $0.3 \sim 3.5$ 、好ましくは  $1 \sim 3$  の範囲である酸性の水性処理溶液に、該表面を接触させることを特徴とする方法に関する。

処理溶液は、ポリアクリレートならびに／またはポリ（ビニルフェノール）とアルデヒドおよびヒドロキシ官能性有機アミンとの反応生成物の種類からのポリマーを  $500 \text{ mg/l}$  以下、好ましくは  $200 \text{ mg/l}$  以下の濃度で更に含有することができる。処理溶液がZrを含有する場合には、ポリ（ビニルフェノール）とアルデヒドおよびヒドロキシ官能性有機アミンとの反応生成物の濃度は、 $100 \text{ mg/l}$  未満であるべきである。

処理浴に存在してもよい他の成分は、 $500 \text{ mg/l}$  までの濃度の遊離のフッ化

物イオンおよび500mg/lまでの濃度のポリヒドロキシカルボン酸またはそれらのアニオン、特にグルコン酸イオンである。

ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムまたはハフニウム元素のフルオロ錯体

(complex fluoride) 即ち、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{TiF}_6^{2-}$ 、 $\text{ZrF}_6^{2-}$ または $\text{HfF}_6^{2-}$ のようなものは、遊離酸の形態でまたは塩として導入することができる。適する対イオンは、特にアルカリ金属およびアンモニウムイオンである。場合によって使用する成分の遊離フッ化物およびポリヒドロキシカルボン酸にも同じことが当てはまる。これらの成分が酸の形態で使われないかまたは主として酸の形態で使用されない場合、処理浴のpHを本発明の0.3～3.5の範囲内の値に調節しなければならないこともある。この目的には、リン酸、硝酸および硫酸が特に適する。処理溶液のpHは1～3の値に調節することが好ましい。基材によっては、処理浴中に存在する硫酸イオンが5重量%まで、特に0.1～3重量%の濃度であると有利な場合がある。

500mg/l以下の濃度で場合によって使用する添加剤として適当なアクリレート型のポリマーは、アクリレート含有コポリマーを含めて、従来技術において市販製品として知られている。場合によって使用する添加剤で特に適するものは、20,000～100,000ドルトン (dalton) の範囲の分子量を有する水溶性ポリアクリル酸、特に約50,000～60,000ドルトンの範囲の平均分子量を有し、5重量%水溶液の形態で2のオーダーのpH値を有する水溶性ポリアクリル酸である。

ポリビニルフェノールとアルデヒドおよび有機アミンとの反応生成物の種類に属する適当なポリマーは、金属の表面処理用、特に化成処理した金属表面の不動態化後濯ぎ用の薬剤として、例えば欧州特許出願公開 (E P - A) 第319 016号および同第319 017号などから知られている。このポリマーは、20,000,000ドルトンまで、好ましくは7,000～70,000ドルトンの範囲の分子量を有する。炭素鎖中において、場合により置換されたフェノール環に1または2個の炭素原子が結合していてよく、この炭素鎖は場合によって後架橋工程に付される。特徴的なことは、少なくとも1のヒドロキシ官能性を有するも

う1つのアルキル置換基を有する窒素原子が、炭素原子によって、フェノール環の少なくとも一部に結合していることである。この構造がポリマーに、金属イオンに対するキレート能 (chelating property) を付与する。

化成処理技術においては、個々の成分を必要とされる濃度でその場で (in situ) 一緒に混合することによって処理浴を調製するのではなく、その代りに予め形成された濃厚液を使用して、水で希釈して浴を調製するのが標準的な実施法である。従って、本発明は、0.5～10容量%に水で希釈することにより、上述の処理溶液を調節する水性濃厚液にも関する。

処理溶液は15～60℃の範囲の温度を有すべきであって、噴霧、浸漬によってまたは無濯ぎ方法 (no-rinse process) によって、アルミニウム表面に適用することができる。処理溶液を噴霧または浸漬によって適用する場合、必要な処理時間は5～90秒の範囲である。例えばローラー (いわゆるケムコーター (chemcoater)) により行うことができる無濯ぎ方法においては、ローラーを強く押し付ける (スクイズ (squeeze) する) ことによって、特定の湿潤フィルム厚さを形成することが適当な工程である。湿潤フィルム厚さは、2～10 ml/m<sup>2</sup> の範囲であるべきであり、4～6 ml/m<sup>2</sup> の範囲が好ましい。

定義では無濯ぎ処理の後では濯ぎ工程を行わないが、浸漬処理および噴霧処理のいずれも、場合により続けて、10～40℃の温度の脱イオン水による濯ぎを行うことができる。

適用の方法とは関わりなく、処理後、40～85℃の範囲の温度でアルミニウム表面を乾燥することが有利である。

説明した本発明の前処理方法は、前処理—場合によって行う成形—組立て (= 接着または溶接) —化成処理—塗装という処理連鎖の冒頭に来るので、それ以降の工程との機能的な関係が考慮されるべきである。従って、本発明によれば、

a) アルミニウムもしくはその合金の表面の前処理と、持続性の腐食防止化成処理、特に、酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム無含有化成処理との間に、アルミニウムもしくはその合金のパーツを成形および/または機械加工 (machining) に付し、ならびに/または

b) アルミニウムもしくはその合金の表面の前処理と、持続性の腐食防止化成処理、特に、酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム無含有化成処理との間に、アルミニウムもしくはその合金のパーツ

を互いに、または鋼および／もしくは亜鉛メッキ鋼および／もしくは合金亜鉛メッキ鋼および／もしくはアルミニウムメッキ鋼および／もしくは合金アルミニウムメッキ鋼のパーツに、接着ならびに／または溶接、特に電気抵抗溶接により接合し、ならびに／または

c) アルミニウムもしくはその合金の表面の前処理と、持続性の腐食防止化成処理、特に、酸性の亜鉛含有リン酸塩処理浴によるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム無含有化成処理との間に、清浄化ならびに／または薬品洗浄工程、水および／もしくは活性化濯ぎ浴による濯ぎを行う。

#### 実施例

種々の製造業者からの、100×200mmの寸法で、厚さ1.1mmのAA6000グループからの種々の合金のアルミニウム板で、種々の時間を経過したもの（表2参照）を、1%アルカリ性清浄化溶液（リドリリン（Ridoline）（登録商標）C72、ヘンケル社（Henkel KGaA））を用いて65℃で10～12秒間処理して耐腐食油を除去した後、室温にて5秒間プロセス水（process water）で濯ぎ、次に、室温にて5秒間脱イオン水で濯いだ。続いて、表2の方法、即ち、浸漬、噴霧またはスローイング（throwing）（ケムコーターによる適用のシミュレーション＝無濯ぎ）によって適用される本発明の処理溶液および表1の比較例の溶液を用いて、板を化成処理に付した。毎分550回転の塗料スローワー（paint thrower、Lackschleuder）でスローイングして（付きまわらせて）、5秒のスローイング時間で5～6μmの湿潤フィルム厚さを形成した後、直ぐに試料を乾燥器内で70℃にて10分間乾燥した。噴霧または浸漬により処理した試料板は、脱イオン水中で5秒間穏やかに動かして濯ぎ、続いて乾燥した。脱イオン水による最後の濯ぎの後に流出する水の電気電導度は20μSを越えないようにした。表面抵抗は、良好なスポット溶接適性の尺度である。その測定は、デー・ファウ・エス・メルクブラット2929（ドイチャー・フェルバント・フュア・シ

ユヴァ

イステヒニーク(Deutscher Verband für Schweißtechnik)、シュタント・アウグスト(Stand August) 85) に従って行う。メルクブラット 2929 に記載さ

れている単板法(single-plate method)を用いた(電極に加わる力(electrode force): 75 KN、電流強度: 20 A)。表2に示す抵抗値は既に0の場合(電極の一方を他方の上に接触させる場合)の値が除かれている。表2は、種々の貯蔵時間(1日、30日、60日)の経過後の抵抗値を示している。

持続性の腐食防止化成処理の例として、処理した試料の全体にわたるリン酸塩処理適性(overphosphatability)の試験を以下のように行った:

本発明の前処理方法および比較例の方法により一時的に腐食保護された板を、以下の処理工程に付した:

1. 清浄化: アルカリ性清浄剤(リドリン(登録商標) C 1250 I、ヘンケル社)、2%、55℃、3分間、
2. 濯ぎ: ケルン(Cologne)の水道中、
3. 活性化: リン酸チタン含有活性化剤フィクソジン(Fixodine)(登録商標) L(ヘンケル社)、脱イオン水中1%、室温、45秒、
4. リン酸塩処理: 欧州特許出願公開(E P-A)第106459号のトリカチオン(trication)リン酸塩処理法のグラノジン(Granodine)(登録商標) 958 G(ヘンケル社)、操作指示に対応する以下の操作パラメーターを用いる:

遊離酸 1.0 ~ 1.1

全酸 20.4

Zn 1.11 g/l

トナー(toner) ( $\text{NO}_2^-$ ) 1.8 ~ 2.0 ポイント

遊離フッ化物 600 ppm

52℃、3分間

5. 濯ぎ: 水道水中、室温、20秒間、
6. 濯ぎ: 脱イオン水中、室温、20秒間、
7. 乾燥: 圧縮空気を用いる。

本発明による不動態化の後、リン酸塩処理した表面全体を目視的に評価すると、均一で堅い淡灰色のリン酸塩被覆が観察された。このことは、X線電子顕微鏡の

拡大写真により確認された。

実施例が示すように、得られる結果は、選択する合金および材料の前歴（貯蔵時間）に依存する。一般に、より良好な結果は合金AC120について得られた。しかしながら、本発明の化成処理の全ての場合に、表面抵抗およびリン酸塩処理適性に関して得られた結果は、技術的に必要な限度内にある。

対照的に、比較例の溶液により処理された試料は、明らかな基準からの逸脱を示している。ポリマー濃度が増大すると、高い表面抵抗およびリン酸塩処理適性の減損がもたらされる（比較例1）。フルオロ錯体の濃度が本発明の最低濃度を下回ると、リン酸塩処理適性は維持されるが、表面抵抗は貯蔵時間と共にかなり増大し、顕著な変動を示す（比較例2および3）。フルオロ錯体の濃度が本発明の範囲を越えて増大すると、表面抵抗は貯蔵時間と共に僅かな増大を示すだけであるが、それらは一般に高すぎる（比較例4）。更に、リン酸塩処理適性は悪影響を受ける。比較例5は、過剰なリン酸塩濃度が表面抵抗に好ましくない影響を及ぼすことを示している。

市販の2成分エポキシ接着剤（テロカル（Terokal）（登録商標）5045、テローソン社（Teroson GmbH）、ハイデルベルク）を製造業者の指示に従って使用し、ドイツ国工業規格（DIN）53283の引張剪断試験によって接着適性を試験した。基材として合金AC120を使用して、表2の方法によって処理し、開放状態で30日間貯蔵した。接着強さ（bond strength）を測定する前にそれ以上の前処理は行わなかった。比較のために、同じ貯蔵時間の後に、脱脂のみを行った試料およびグリーンクロメート処理をした（green-chromated）試料についての値を測定した。結果を表3に示す。



表1：化成処理：浴濃度 (mg/l)

試験No.	TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	HF	トリフルオロリン酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	グリセロール	pH
実施例1 (E1)	780	-	-	-	135	-	675	-	-	450	3.0
実施例2 (E2)	780	-	100	-	50	-	650	-	-	500	2.7
実施例3 (E3)	-	1000	-	-	-	-	A, 100	-	-	-	2.5
実施例4 (E4)	-	1000	-	-	-	-	B, 80	-	-	-	2.5
実施例5 (E5)	-	2000	-	-	280	-	-	-	-	-	2.0
実施例6 (E6)	-	800	-	200	-	-	-	-	-	-	2.5
実施例7 (E7)	2700	-	-	-	140	-	-	-	-	-	2.0
実施例8 (E8)	-	600	-	-	70	-	-	1600	-	300	1.7
実施例9 (E9)	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6
実施例10 (E10)	1000	-	-	-	-	-	-	-	5000	-	1.3
実施例11 (E11)	1000	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	1.0
実施例12 (E12)	1000	-	-	-	-	-	-	-	30000	-	0.5
実施例13 (E13)	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6
実施例14 (E14)	1000	-	-	-	-	-	A, 100	-	-	-	2.5
実施例15 (E15)	1000	-	-	-	-	-	B, 100	-	-	-	2.5

表1(続き): 化成処理; 浴濃度 (mg/l)

試験No.	TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	HF	ポリマー <sup>1)</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	グルコネート	pH
比較例 1 (C1)	-	1000	-	-	-	A, 1000	-	-	-	-	2.5
比較例 2 (C2)	50	-	-	-	-	-	-	100	-	-	2.8
比較例 3 (C3)	-	-	-	-	-	A, 100	-	200	-	-	2.5
比較例 4 (C4)	-	6000	-	-	280	-	-	-	-	-	2.0
比較例 5 (C5)	-	2000	-	-	-	-	800	-	-	-	2.3
比較例 6 (C6)	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	1.0

1) ポリマー: A: 水溶性ポリアクリル酸、平均分子量50,000

B: 欧州特許出願公開 (E P-A) 第319 016号によるポリ(4-ビニルフェノール) とホルムアルデヒドおよびN-メチルグルカミンとの反応生成物; 平均分子量40,000

表2-1: 適用の方法、表面電気抵抗<sup>1)</sup>( $\mu\Omega$ ) および30日後のリン酸塩処理適性

試料	適用方法	温度 (時間)	抵抗			リン酸塩処理適性 <sup>3)</sup>
			1日後	30日後	60日後	
E1, a <sup>2)</sup>	浸漬	60℃ (8秒)	115-140	100-200	400-500	○
E1, b <sup>2)</sup>			100-300	130-350	400-500	○
E1, c <sup>2)</sup>			30-50	90-180	400-500	+
E2, a	浸漬	60℃ (8秒)	100-150	150-200	300-400	○
E2, b			90-250	100-300	300-400	○
E2, c			30-50	80-150	250-400	+
E3, a	無濯ぎ	20℃	30-45	50-80	80-100	○
E3, b			40-80	40-60	80-160	+
E3, c			10-15	30-35	70-100	+
E4, a	無濯ぎ	20℃	30-40	50-80	90-120	+
E4, b			30-60	40-70	80-150	+
E4, c			10-15	20-30	70-120	+
E5, a	無濯ぎ	20℃	40-50	45-85	100-160	+
E5, b			20-25	40-80	75-90	+
E5, c			4-7	15-20	50-70	+
E6, a	無濯ぎ	20℃	30-45	50-85	80-150	+
E6, b			20-50	35-60	70-130	+
E6, c			10-15	20-30	50-80	+

表2-2 (続き) : 適用の方法、表面電気抵抗<sup>1)</sup>( $\mu\Omega$ ) および30日後のリン酸塩処理適性<sup>3)</sup>

試料	適用方法	温度 (時間)	抵抗			リン酸塩処理適性 <sup>3)</sup>
			1日後	30日後	60日後	
E7, a	噴霧	45℃ (60秒)	120-200	150-250	200-300	○
E7, b			120-180	160-240	200-300	○
E7, c			100-150	150-200	200-250	+
E8, a	浸漬	45℃ (5秒)	60-100	80-120	250-500	+
E8, b			50-100	130-180	200-500	+
E8, c			10-25	20-55	75-100	+
E9, c	噴霧	40-45℃ (25秒)	15-25	20-30	20-30	+
E9, b			20-30	30-40	30-40	+
E10, c	噴霧	40-45℃ (25秒)	10-20	10-20	10-20	+
E10, b			15-20	15-25	15-25	+
E11, c	噴霧	40-45℃ (25秒)	5-10	5-10	3-10	+
E11, b			10-15	10-20	10-20	+
E12, c	噴霧	40-45℃ (25秒)	3-10	3-10	3-10	+
E12, b			10-15	15-25	15-25	+
E13, a	無濯ぎ	20℃	24-30	40-55	70-80	+
E13, b			25-40	50-80	55-80	+
E13, c			4-7	20-30	75-85	+

表2-3 (続き) : 適用の方法、表面電気抵抗<sup>1)</sup>( $\mu\Omega$ ) および30日後のリン酸塩処理適性<sup>3)</sup>

試料	適用方法	温度 (時間)	抵抗			リン酸塩処理適性 <sup>3)</sup>
			1日後	30日後	60日後	
E14, c	無濯ぎ	20℃	20- 25	30- 40	70-100	+
E14, b			40- 70	40- 80	80-160	+
E15, c	無濯ぎ	20℃	15- 25	25- 40	60-100	+
E15, b			30- 50	35- 70	70-140	+
C1, a	無濯ぎ	20℃	500- 800	600- 800	700-1000	-
C1, b			400- 700	500- 800	600- 900	-
C1, c			400- 600	500- 700	500- 700	-
C2, a	浸漬	60℃ (8秒)	100- 300	500-1000	600-1000	+
C2, b			80- 200	200- 900	400-1000	+
C2, c			40- 60	200-1000	300-1000	+
C3, a	浸漬	60℃ (8秒)	80- 200	300-1200	400-1200	+
C3, b			50- 150	200-1000	300-1100	+
C3, c			30- 70	100- 700	300- 900	+
C4, a	無濯ぎ	20℃	500- 700	600- 900	700-1000	-
C4, b			500- 800	600- 950	700-1000	○
C4, c			400- 700	500- 900	650- 900	○

表2-4 (続き) : 適用の方法、表面電気抵抗<sup>1)</sup>( $\mu\Omega$ ) および30日後のリン酸塩処理適性

試料	適用方法	温度 (時間)	抵抗			リン酸塩処理適性 <sup>3)</sup>
			1日後	30日後	60日後	
C5, c	無濯ぎ	20℃	700-1000	700-1000	700-1000	+
C6, c	噴霧	40-45℃ (25秒)	10-20	100-150	300-700	+
C6, b			10-15	90-130	300-800	+

1) デー・ファウ・エス・メルケブラット 2929に従って測定した単プレート測定法により測定、

鉄電極直径20mm

2) 使用したAA6016グループの合金

a : T6009、製造業者アルコア(Alcoa) ; 12カ月以上貯蔵

b : T6009、製造業者アルコア ; 3カ月貯蔵

c : AC120、製造業者アルスイッセ(Alusuisse) ; 新しい材料

3) リン酸塩処理適性 (走査電子顕微鏡)

+: 連続的な微結晶性のリン酸塩被覆

○: 連続的な粗いリン酸塩被覆

-: リン酸塩被覆が不連続または不存在

表3：引張剪断強さ（重なり：25×12mm）

試料	引張剪断強さ(MPa)
E 2 c	12.3
E 3 c	13.5
E 6 c	11.5
E 7 c	12.8
E 11 c	13.2
E 13 c	14.2
E 14 c	12.0
脱脂	15.5
グリーンクロメート処理	12.0

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/EP 94/01600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C23C22/78		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,C,12 85 830 (METALLGESELLSCHAFT AG) 4 August 1969 see column 4, line 47 - column 5, line 18; claim 1 see column 2, line 66 - column 3, line 9 ---	1,6,7, 10,11
X	FR,A,2 664 296 (ATOCHEN) 10 January 1992 see page 3, line 7-26; example 1 ---	11
X	EP,A,0 459 550 (METALLGESELLSCHAFT) 4 December 1991 see claim 1; example 1 ---	1,3,6,7, 10
X	DE,A,20 31 358 (GERHARD COLLARDIN) 30 December 1971 see claims 1,2 --- -/--	1,6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the examination of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  2 September 1994		Date of mailing of the international search report  13. 09. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2911 Patentstein 2 NL - 2210 EV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Torfs, F



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 94/01600

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 008 942 (UNION CARBIDE AGRICULTURAL PRODUCTS) 19 March 1980 cited in the application see claims 1,2,6,7,9 ---	1-3
A	EP,A,0 032 306 (AMCHEM PRODUCTS) 22 July 1981 see claims 1,2,6; examples 16-39 ---	1,4
A	WO,A,92 07973 (HENKEL CORPORATION) 14 May 1992 cited in the application ---	
A	US,A,4 921 552 (SANDER L. S.) 1 May 1990 cited in the application ---	
A	US,A,4 391 652 (DAS H.) 5 July 1983 ---	
A	US,A,4 457 790 (LINDERT A.) 3 July 1984 ---	
A	US,E,24 596 (DEER L. L.) 27 January 1959 ---	
P,X	US,A,5 242 714 (STEELE D. C.) 7 September 1993 see claims 1,2,19,20; table 1 -----	1,2,6,7, 10,11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
information on patent family members

International Application No.  
**PCT/EP 94/01600**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-1285830		BE-A- 651584 FR-A- 1409489 GB-A- 1073754 US-A- 3331710	01-12-64
FR-A-2664296	10-01-92	US-A- 5122202 AU-B- 631320 AU-A- 7841091 CA-A- 2044503 GB-A- 2246574 JP-A- 4232281 NL-A- 9101033	16-06-92 19-11-92 09-01-92 06-01-92 05-02-92 20-08-92 03-02-92
EP-A-0459550	04-12-91	DE-A- 4017187 AU-B- 634652 AU-A- 7618091 CA-A- 2041891 DE-D- 59100650 ES-T- 2047370 JP-A- 4231480 US-A- 5294266	05-12-91 25-02-93 12-12-91 30-11-91 13-01-94 16-02-94 20-08-92 15-03-94
DE-A-2031358	30-12-71	NONE	
EP-A-0008942	19-03-80	US-A- 4191596 AU-B- 524774 AU-A- 5056479 CA-A- 1152666 JP-C- 1275367 JP-A- 55038997 JP-B- 59049315	04-03-80 30-09-82 13-03-80 23-08-83 31-07-85 18-03-80 01-12-84
EP-A-0032306	22-07-81	US-A- 4273592 US-A- 4313769 AU-B- 543720 AU-A- 6584780 CA-A- 1174945 JP-C- 1486406 JP-A- 56103259 JP-B- 63034910	16-06-81 02-02-82 02-05-85 02-07-81 25-09-84 14-03-89 18-08-81 12-07-88

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
information on patent family members

International Application No.  
PCT/EP 94/01600

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0032306		US-A- 4370177	25-01-83
WO-A-9207973	14-05-92	US-A- 5089064	18-02-92
		AU-A- 9051991	26-05-92
		CA-A- 2093923	03-05-92
		EP-A- 0555383	18-08-93
		JP-A- 4263083	18-09-92
US-A-4921552	01-05-90	US-A- 5129967	14-07-92
US-A-4391652	05-07-83	CA-A- 1174003	11-09-84
		US-A- 4422886	27-12-83
US-A-4457790	03-07-84	AU-B- 575563	04-08-88
		AU-A- 2779684	15-11-84
		CA-A- 1214036	18-11-86
		JP-A- 59207972	26-11-84
US-E-24596		NONE	
US-A-5242714	07-09-93	JP-A- 5339744	21-12-93

---

フロントページの続き

- (72)発明者 フェンショット、フーベルト  
ドイツ連邦共和国 デー75180 ブフォ  
ルトハイム-ビュッヘンブロン、アンヴァ  
ルトシュトラアセ 19番
- (72)発明者 ヴェンネマン、ハーラルト  
ドイツ連邦共和国 デー40699 エルク  
ラート、ホッホダーラー・マルクト 69番

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成13年10月16日(2001.10.16)

【公表番号】特表平8-510505

【公表日】平成8年11月5日(1996.11.5)

【年通号数】

【出願番号】特願平7-500178

【国際特許分類第7版】

C23C 22/78

22/34

【F I】

C23C 22/78

22/34

## 手続補正書

平成13年 5月14日

(別紙)

請求の範囲

特許庁長官殿

1. 手続の表示

平成07年特許第500178号

2. 補正をする者

名称 日本バーカライジング株式会社

3. 代理人

住所 〒548-0001  
大阪市中央区東区見1丁目2番7号 IMPビル  
青山特許事務所  
電話 (06) 6910-1241  
FAX (06) 6910-0241

氏名 井原 大 (6214) 青山 源



4. 補正対象書面名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

請求の範囲

1. アルミニウムもしくはその合金の表面を、もう一つの持続性の腐食防止化  
成処理、好ましくはクロム酸処理、成膜性の有機ポリマーならびに/またはテ  
タン、ジルコニウムおよび/もしくはハフニウム元素の化合物によるクロム無  
害化成処理、または成膜性の有機ポリマー/酸塩基処理によるリン酸塩処理の順に、  
前処理する方法であって、ホウ素、ケイ素、チタン、ジルコニウムもしくはハフ  
ニウム元素のフルオロ錯体を塩酸または相互の混合物の状態でフルオロアニオン  
の濃度の合計で100~4000mg/l、好ましくは200~2000mg/l含  
み、pH値が0.3~3.5、好ましくは1~3である酸系の水性処理溶液に、該  
表面を接触させること、ならびに、アルミニウムもしくはその合金の表面の終処  
理と、持続性の腐食防止化処理との間に、アルミニウムもしくはその合金のバ  
ージを成形および/または機械加工に付することおよび/またはアルミニウム  
もしくはその合金のバージを洗い、または削りおよび/または研磨メッキ液およ  
び/もしくは合金処理メッキ液のバージに、接着および/または研磨により、該  
に電気抵抗特性により配合することを特徴とする方法。

2. 処理溶液が、ポリアクリン、ならびに/またはポリ(ビニルフェノール)  
とアルデヒドおよび/またはドコシキを含有するアミンとの反応生成物の種類から  
のポリマーを、500mg/l以下、好ましくは200mg/l以下の濃度で更に含  
有し、処理溶液中にフルオロアニオンが存在する場合には、ポリ(ビニルフェノール)  
とアルデヒドおよび/またはドコシキを含有するアミンとの反応生成物の濃度が1  
000mg/l未満であることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。

3. 処理溶液が、硫酸のフッ化水素イオンを500mg/lまでの濃度で更に含む  
ことを特徴とする請求の範囲1または2記載の方法。

4. 処理溶液が、ポリビニルピロリドン酸またはそれらのアミン、特にグ  
ルコン酸イオンを500mg/lまでの濃度で更に含むことを特徴とする請求の範  
囲1~3のいずれかに記載の方法。

5. 処理溶液が、硫酸イオンを500mg/l以下、好ましくは1~300mg/lの

範囲の温度で更に含むことを特徴とする請求の範囲1〜4のいずれかに記載の方法。

6. 地球粉砕が、15〜60℃の温度を有しており、噴霧、浸漬または無浸漬方法によってアルミニウム表面に適用されることを特徴とする請求の範囲1〜5のいずれかに記載の方法。

7. 処理後、アルミニウム表面を40〜85℃の温度で乾燥することを特徴とする請求の範囲6記載の方法。

8. アルミニウムもしくはその合金の表面の前処理と、持続性の腐食防止化成処理、特に、酸化物亜鉛含有リン酸塩処理層によるリン酸塩処理、クロム酸塩処理またはクロム酸含有化成処理との間に、清浄化工程ならびに水おとし／または還元化もしくは不動態化槽を含むを用いる限ぎを行うことを特徴とする請求の範囲1〜7のいずれかに記載の方法。

9. 0.5〜10重量%に水で希釈することにより、請求の範囲1〜5のいずれかに記載の方法用の処理溶液を調製するための水性腐食液。